

p. 9

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-066506

(43)Date of publication of application : 20.05.1980

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

(21)Application number : 53-140849

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 15.11.1978

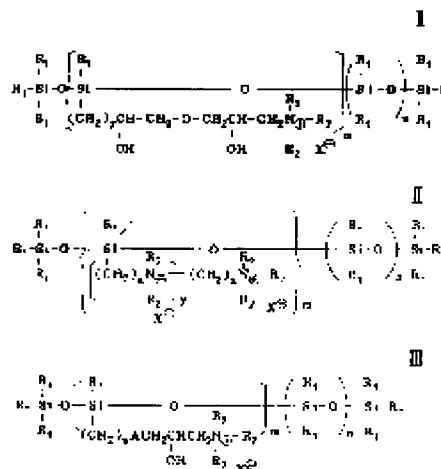
(72)Inventor : HASHIMOTO SHIGERU  
ONO TORU

## (54) COSMETIC

## (57)Abstract:

PURPOSE: A cosmetic capable of giving outstanding finish effects, e.g. glossing on the hair, the smoothing and wet touch to the skin, comprising a quaternary nitrogen cation-modified silicone with a specific quaternary nitrogen content.

CONSTITUTION: A cosmetic comprising (A) one or more types of quaternary nitrogen-containing cation modified silicones with a quaternary nitrogen content of 0.7W 5.5wt%, particularly of formulas I-III: (m and n are integers  $\geq 1$ ;  $m+n=2W500$ ; x and z are integers 1W10; y is 0 or 1; R<sub>1</sub> is 1W4C alkyl or phenyl group; R<sub>2</sub> is CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X is Cl, Br, or I; A is O or S). For hair care products, 0.1W7wt% of (A) is used; for skin care products, 0.5W10wt%. Excellent finish effects on the skin and hair can be obtained due to the high water-solubility of the silicone and adsorption on the skin and hair.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-66506

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号  
7432-4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭ 化粧品

① 特 願 昭53-140849

② 出 願 昭53(1978)11月15日

⑦ 発 明 者 橋本茂

千葉県花見川6の10の504

⑦ 発 明 者 大野透

春日部市備後須賀1112の12

⑧ 出 願 人 ライオン油脂株式会社

東京都墨田区横綱1丁目2番22号

⑨ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

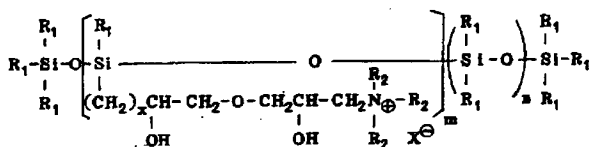
化粧品

## 2. 特許請求の範囲

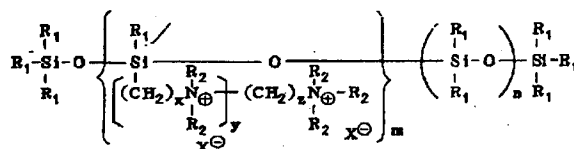
1. 第4級窒素含有率が0.7～5.5重量%の第4級窒素含有カチオン変性シリコンを含有することを特徴とする化粧品。

2. 第4級窒素含有カチオン変性シリコンとして、下記一般式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化粧品。

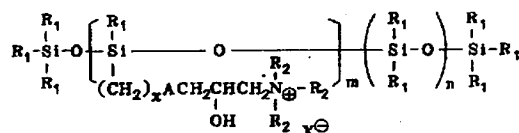
一般式(1)：



一般式(2)：



一般式(3)：



ただし、各一般式中、

m, n は1以上の整数でmとnの合計は2～500、x, z は1～10の整数、y は0または1の数、R<sub>1</sub>はC<sub>1-4</sub>のアルキル基またはフェニル基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、XはCl, BrまたはI、AはOまたはS原子。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は第4級窒素含有カチオン変性シリコンを含有する新規な化粧品に関するもので

あり、さらに詳しくは、毛髪に対しては光沢付与をはじめ卓越した髪仕上げ効果を奏するとともに、皮膚に対しては滑らかさやしつとり感を与える化粧料に関する。

最近のヘアケア製品は毛髪を健康な状態を保つため、種々の添加物が配合されている。

たとえば市販のヘアクリーム、オイル、ローションの中には天然オイル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサ이드、シリコーン油などを界面活性剤で可溶化もしくは乳化分散せしめたものが知られており、これらは毛髪の表面に均一なフィルムを形成することによつて艶をよくするとともに、ブラッシングや櫛けづりの際の機械的な摩擦から毛髪を保護することを主眼とした商品である。

しかしながら、これらの商品ではある程度の光沢を得ることはできるが、毛髪にべたつきが生じたり仕上り感に難があつて、とうてい満足すべきものではない。

またシャンプーの分野では、過度の脱脂によ

3

6であり、通常のシャンプー(pH7近傍)で洗浄すると毛髪表面はマイナスに荷電し、カチオン性高分子物質が毛髪表面とイオンの強く吸着されるからである。しかしこの種のシャンプーは良好なコンディショニング効果に拘らず、髪の光沢をよくする効果については、何も期待できない。

#### (b) シリコーン系化合物

一般にシリコーンおよびシリコーン誘導体は髪に光沢と潤滑性を与え、エモリエント効果を発揮することが知られている。しかも流動パラフィンなどに比較し、さらりとした感触を与え且つべたつきもないことから、ヘアスプレーやスキンクリーム、スキンローションに応用されている。ただ、難点なのはこれらシリコーン化合物が水溶性に劣ること、それ故にヘアケア製品への応用も限られた範囲に留まつている。

それに対し、最近市場に登場したシリコーンとグリコールとの共重合体は上記の欠点を改善し、シャンプー、リンス、ヘアローション等に添加

つてもたらされる髪のべたつきや艶落ちを補正するために、高級アルコール、ラノリン、高級脂肪酸エステル、蛋白分解物などを添加することが行なわれている。

しかし、これらの添加物は、毛髪に付着する前に主活性剤によつて洗い流されてしまい、所期の効果を十分発揮できないのが実情である。

そこでこうした問題点を改善するため、つぎのような化合物を添加する研究ないし試みが行なわれている。

#### (1) 水溶性高分子物質

たとえばポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩など毛髪との親和性を有する化合物をシャンプーに配合することによつて、洗髪すすぎ後のコンディショニング効果を発揮させる研究が進められている。なかでも、カチオン性高分子物質は毛髪表面に対する親和性が高いと言われている。

この種のシャンプーが良好なコンディショニング効果を奏するのは、毛髪の等電点がpH4～

4

使用した場合は、毛髪にさらりとした感触と艶を与えるものと期待されている。

しかし実際には十分な髪仕上げ効果を奏するものではない。つまりシャンプーやリンスなどに応用した場合、シリコーン化合物の水溶性と吸着量とは相反する傾向がみられ、上記共重合体も毛髪への吸着量は不十分なのである。

この発明者らは、髪に対しすぐれた光沢を与え、べたつきもなく、すぐれた仕上り感が得られるとともに、皮膚に対してはしつとり感と滑らかさを与える化粧料の研究開発に努めた。

そして、この目的達成にそれまでは問題解決困難とされていたシリコーン系化合物に着目し、その性能上の限界を打破すべく新規化合物の合成と化粧料成分としての応用研究を重ねた結果、ここに第4級鹽素含有カチオン変性シリコーンが化粧料添加成分として卓越した効果を有することを発見することができた。

すなわち、この発明の化粧料は第4級鹽素含有カチオン変性シリコーンを含有することを特

5

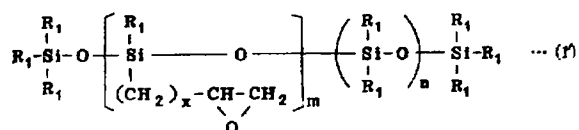
6

微とするもので、シャンプーやリンス等のヘアケア製品とするときは、一般に上記変性シリコンを0.1～7%（重量基準）、スクンローション等のスクンケア製品とするときは、上記変性シリコンを0.5～10%、夫々配合することが好ましい。

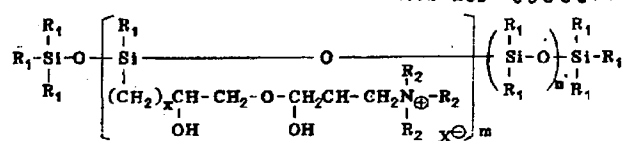
以下、第4級窒素含有カチオン変性シリコンの詳細からこの発明を具体的に説明する。

この発明では適当量の第4級窒素を含有するシリコン、すなわち、第4級窒素含有量が0.7～5.5%の範囲のカチオン性のシリコンであれば、多少の濃度の違いはあれ、発明の効果を共有するものと考えられるが、とくに好ましいのは、つぎに挙げる一般式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物であり、これらは2種以上を混合使用しても何ら差支ない。

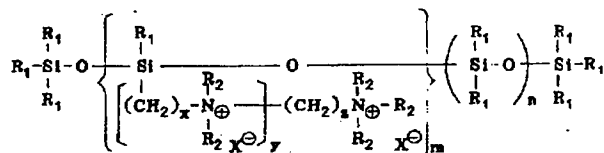
一般式(1)：



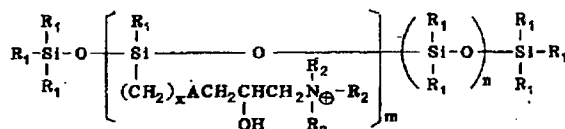
このエポキシ変性シリコンをイソプロパノールに溶解せしめ、微量の水酸化ナトリウムを添加し、さらに4級化剤のグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液を加えてこの混合液を加熱し、最後に塩酸-イソプロパノール



一般式(2)：



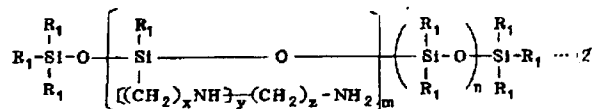
一般式(3)：



ただし、各一般式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数で $m$ と $n$ の合計は2～500好ましくは5～100、 $x$ 、 $z$ は1～10の整数、 $y$ は0または1の数、 $R_1$ は $C_1 \sim 4$ のアルキル基またはフェニル基、 $R_2$ は $CH_3$ または $C_2H_5$ 、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ または $I$ 、 $A$ は $O$ または $S$ 原子。

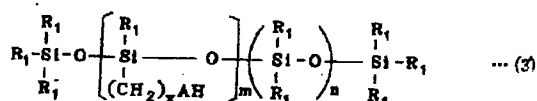
水溶液を加えて調整すれば、一般式(1)の化合物を調製することができる。

また、一般式(2)の化合物を合成するには、出発原料として下記一般式(4)で示されるアミノ変性シリコンを用いればよい。



このアミノ変性シリコンをイソプロパノールに溶解せしめ、微量の水酸化ナトリウムを添加し、4級化剤のアルキルハライドを加え、さらに系内の $NH$ がアルカリとなるよう重曹を添加し、100℃、4～4.5気圧で2～3時間反応させ、この反応混合物をろ過すれば、目的生成物を得ることができる。

さらに一般式(3)の化合物を合成するには、出発原料として下記一般式(5)で示される水酸基変性またはチオール変性シリコンを用いればよい。



(ただしAはOまたはS原子)

この変性シリコンを前記方法に準じて溶剤に溶かし、アルカリ性にしてから、4級化剤として3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルtrialkylアンモニウムハライドを加えて反応させると、目的生成物を得ることができる。

ただし、上記はいずれも好ましい製造例を示したにすぎず、溶剤、pH調整、4級化剤も個々の例に限定する必要はないが、アミノ基の4級化剤としては、メチルクロリドやエチルクロリドなどのハロゲン化炭素、末端水酸基の4級化剤としてはグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、ハロヒドリン型塩素4級化剤があり、具体的には3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルtrialkylアンモニウムハライドが使用頻度が高い。

ところで、先述したようにこの発明では第4

11

ようにヘアケア製品への配合量は0.1~7%の範囲が好ましく、0.1%未満では効果が不十分となり、7%を超えると、使用時にべたつきが生じ、使用感を損ねるだけでなく、シャンプーなどに適用した場合は透明性を損なう恐れがある。

またスキンケア製品への配合量は0.5~10%の範囲が好ましい。なお、ヘアケア製品およびスキンケア製品の製造に際しては、第4級鹽素含有シリコン、それぞれの必須成分および常用成分に加えて、加水分解蛋白質、ラノリン、ビタミン類、これらの誘導体、アロエ、甘草その他の薬効成分を適宜に配合することができる。

以下、シャンプー、リンス、クリーム等に配合した場合を例にとつて、発明の効果を説明する。

#### (1) シャンプー

第4級鹽素含有シリコンはシャンプー中の陰イオン界面活性剤と複合塩を形成し、この複

13

特開昭55-66506(4)

級鹽素含有シリコンの第4級鹽素含有率を

0.7~5.5重量%の範囲に収める必要がある。

それは、この範囲に収まる限り、光沢付与はじめすぐれた仕上げ効果を奏するからで、0.7%未満ではその効果が従来と大差なく、さらりとした感触も従来をしのぐことはないし、また5.5%を超えた場合は、第4級鹽素含有シリコン自体の水溶性が良すぎて毛髪や皮膚への吸着性が低下し、使用後のしつとり感、滑らかさ、光沢を期待することができない。

この発明で扱う第4級鹽素含有シリコンは、上述したように第4級鹽素を適正範囲で含有するカチオン変性シリコンであるため、従来のシリコンに比較して水溶性に優れるとともに、毛髪や皮膚を構成する蛋白質のカルボキシル基に対して高い親和性を発揮し、それらの表面に対する吸着性が大幅に向上している。

それ故、後述するように、ヘアケア製品やスキンケア製品に配合することによつて、従来の問題点を改善することができる。前述した

12

合塩は陰イオン界面活性剤が存在する水溶液中で透明に可溶化されるため、シャンプーの商品外観を損なうことなく、安定に活性剤と共存し得る。

シリコンは一般に泡化作用があり、泡の形成を損なう欠点があるが、第4級鹽素含有シリコンは泡の性能を少しも劣化させることがなく、それを配合したシャンプーは使用時にあつては泡のねばさを増し、泡をきめ細かにするとともに、毛髪のきしみ感を減少させることができる。

また使用後においては、毛髪の潤滑りをよくし、しつとりと仕上げるとともに、とくに髪的光沢を向上させるという点で顕著な効果を発揮するものである。

これは、前記複合塩が毛髪によく吸着されるために他ならない。

このような効果は、使用する陰イオン界面活性剤の種類により多少変化するが、陰イオン界面活性剤に限らず両性活性剤なども第4級鹽素

14

含有シリコーンと同様の発明の効果を奏する複合塩を形成できるのであり、むしろ同シリコーンとの相容性の点では、すぐれていると言える。

#### (a) リンス

第4級窒素含有変性シリコーンは、リンスの必須成分であるジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、その他の陰イオン界面活性剤と共存し、毛髪の通りおよび艶をよくし、毛髪をさらつとした感触に仕上げる。

これは、毛髪の等電点がpH 4~6でシャンプー後の毛髪表面はマイナスに荷電するため、リンス中の第4級窒素含有変性シリコーンがいわゆるクーロン力によつて毛髪表面に強く吸着され、毛髪一本一本が多量の第4級窒素含有変性シリコーンで均一に被覆されるためである。

#### (b) クリーム

第4級窒素含有カチオン変性シリコーンは、ニオン界面活性剤によつて水に溶解させたり乳化させると、通常のシリコーンに比較し溶解の

15

20回の割合で上下に振盪し、1分後の泡量を測定する。

#### (c) 毛髪のきしみ感の無さ(なめらかさ)

前もつて毛束5g(25cm長)を洗浄したのち、エタノールでソックスレ-抽出しておく。

この毛束を試料の6%水溶液300ml中に1分間上下に攪拌しながら浸漬し、そのあと水道水300mlで毛束をすすぎ洗いし、この毛束について下記の評価基準で官能評価する。

#### 評価基準

- ◎：市販シャンプーに比べ大変なめらかである
- ： " ややなめらかである
- △： " 同程度に "
- ×： " なめらかさが劣る

#### (d) 毛髪の通り性、光沢、しつとり感

◎項と同様にして調整した毛束について、下記の評価基準に基づいて官能評価を行なう。

- ++：非常によい
- ++：よい
- +-：標準(一般の市販品と同じ)

17

特開昭55-66506号

場合には良好な透明性が得られ、また乳化の場合には、均一なエマルジョンが得られる。したがつてこの発明のスキンケア製品は、外観を損なうことなくすぐれた使用感と仕上がり感を得ることができる。しかも皮膚への吸着が継続的になされるので、長時間にわたつて皮膚をしつとりと滑らかに保つことができる。

以上を要約すると、この発明の化粧料は第4級窒素含有カチオン変性シリコーンを含有するため、毛髪に適用した場合は、べたつきのない快よい使用感と毛髪にすぐれた光沢を与えとともに、皮膚に対しては滑らかさとしつとり感を与える、高価の商品価値を誇るものである。

つぎに実施例を挙げてさらに具体的にこの発明を説明する。

なお、実施例で行なつた試験法を説明すると、

#### (1) 起泡力

試料の6%水溶液20ml(40℃)を100mlの栓付きシリンドに採取し、これに人工汚垢として液体ラノリン0.2gを加え、10秒間に

16

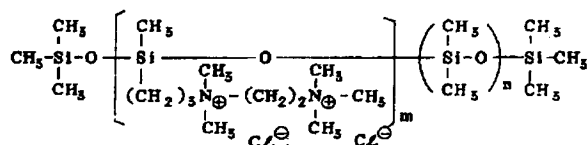
-：やや不良

--：不良

#### 実施例1

表1に示す配合組成に従つて11種のシャンプー組成物を調製し、カチオン変性シリコーンの添加量による使用前、使用後の性能に及ぼす影響を調べた。

なお、カチオン変性シリコーンの一般式は



で示され、各試験例で使用したカチオン変性シリコーンの一般式中のmおよびnは、次表に示すとおりである。

18

に加熱、さらにこの中に系内の圧力が  $4 \text{ kg/cm}^2$  となるよう 4 級化剤のメチルクロライドを大過剰に添加し、反応を  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  で 3 時間進行せしめ、反応終了後の内容物を希塩酸で pH 7 に調整し、その後イソプロピルアルコールを大過剰に添加することにより副生成物の無機塩を析出させ、それをろ過したのち、トッピングによつて未反応のメチルクロライドと大過剰のイソプロピルアルコールを反応生成物から除去した。

| 試驗例虎 | m | n  |
|------|---|----|
| 4    | 1 | 9  |
| 5    | 1 | 79 |
| 6    | 1 | 49 |
| 7    | 1 | 1  |
| 8    | 1 | 0  |
| 9    | 1 | 9  |
| 10   | 1 | 9  |
| 11   | 1 | 9  |

さらに、カチオン変性シリコンの製造方法を  $m = 1$ 、 $n = 9$  の場合について示すと、下記のとおりであり、他の試験例のカチオン変性シリコンの製造法もそれに準じた。

$$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ (\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \end{array} \right]_1 \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_9 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

で示されるアミノ酸性シリコン 100 部と、  
イソプロピルアルコール 90 部と、ブレイク可  
性ソーダ 20 部と、炭酸水素ナトリウム 18 部  
とを均一に混合し、オートクレーブ中で 100℃

19

20

1

[illegible]

(注) \*1: オキゾ法合成  $C_{12-13}$  脂肪族アルコール 3 モルエトキソ硫酸エステル  $N_{10}$  塩。

\*2: アルファオレフィンスルホン酸のNa塩

$$3: \frac{1}{2} \text{Mg 塩}$$

第4：2-アムキル-N-カルキキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウ、

ムベタイン(アルキル：ヤシ脂肪酸基)

※5: ミリスチン酸イソプロピルエステル

\*\*\*6: つぎの構造式を有する。



表 1 によれば、この発明の条件を満たす第 4 級窒素含有変性シリコーンを配合したシャンプー組成物が、試験例 4, 6, 7, 9, 10, 11 にみるようにすぐれた性能を発揮することができるのに対し、試験例 1, 2, 3 のように第 4 級窒素含有変性シリコーンを全然配合しないシャンプー組成物とか、あるいは試験例 5 のように第 4 級窒素含有量が過小の場合とか、さらに試験例 8 のように過多の場合には、きしみ感が生じたり髪の上り効果に劣つたりして、発明の効果が得られないことが分る。

## 実施例 2

表 2 に示す配合組成に従つて 4 種のリンス組成物を調製し、カチオン変性シリコーンの添加効果を調べた。

なお、ここで使用したカチオン変性シリコーンは、つぎの構造式を有するものである。

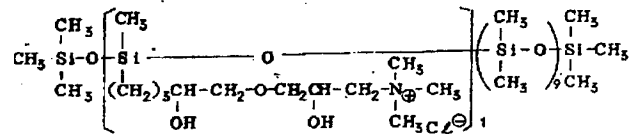


表 2 によれば、試験例 14 と 15 のリンス組成物は、試験例 12 および 13 と違つて、この発明の条件を満たすカチオン変性シリコーンを含有するため、すぐれた性能が発揮されている。

表 2

|                         |                              | 試験例     |     |              |              |
|-------------------------|------------------------------|---------|-----|--------------|--------------|
|                         |                              | 12      | 13  | 14           | 15           |
| 組<br>成<br>(<br>wt<br>%) | ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド        | 3       | 3   | 3            |              |
|                         | ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド        |         |     |              | 3            |
|                         | メチルポリシロキサン                   |         | 1.0 |              |              |
|                         | カチオン変性シリコン<br>(第 4 級窒素含有率 %) |         |     | 1.0<br>(1.3) | 1.0<br>(1.3) |
|                         | 純 水                          | バ ラ ン ス |     |              |              |
| 評<br>価                  | 梳 理 性                        | ±       | ±   | ++           | ++           |
|                         | 光 沢                          | -       | ±   | ++           | ++           |
|                         | しつとり感                        | ±       | ±   | ++           | ++           |

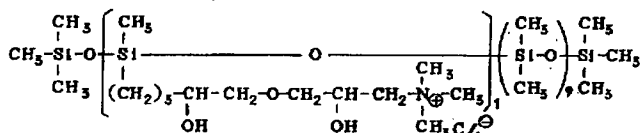
22

23

## 実施例 3

つぎに、カチオン変性シリコーンをハンドクリーム組成物に配合した場合の試験結果を、表 3 に示す。

なお、試験例 17 で使用したカチオン変性シリコーンの構造は、



試験例 18 で使用したカチオン変性シリコーンの構造は、

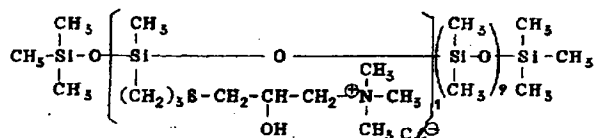


表 3

|                         |                             | 試験例 |              |              |
|-------------------------|-----------------------------|-----|--------------|--------------|
|                         |                             | 16  | 17           | 18           |
| 組<br>成<br>(<br>wt<br>%) | 流動パラフィン                     | 13  | 13           | 13           |
|                         | セタノール                       | 2   | 2            | 2            |
|                         | メチルポリシロキサン                  | 1.5 |              |              |
|                         | カチオン性シリコン<br>(第 4 級窒素含有率 %) |     | 1.5<br>(1.3) | 1.5<br>(1.3) |
|                         | イソプロピルパルミテート                | 1.0 | 1.0          | 1.0          |
|                         | プロピレングリコール                  | 4.0 | 4.0          | 4.0          |
|                         | ステアリン酸-TEA                  | 1.0 | 1.0          | 1.0          |
| 評<br>価                  | なめらかさ                       | ±   | ++           | ++           |
|                         | しつとり感                       | ±   | ++           | ++           |

表 3 に明らかなように、この発明で規定したカチオン変性シリコーンを含有するハンドクリーム組成物によれば、手の皮膚に適用したときに、すぐれた使用感と仕上がり感を得ることができる。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

24

25



# 手続補正書

昭和 54. 3. 6 日

特許庁長官 熊谷善二 殿

## 1. 事件の表示

特願昭 53-140849 号

## 2. 発明の名称

化粧料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(692) ライオン油脂株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル  
 千 105 電話 03 (502) 3181 (大代発)

氏名 (5847) 弁理士 鈴江 武彦

## 5. 自発補正

## 6. 補正の対象

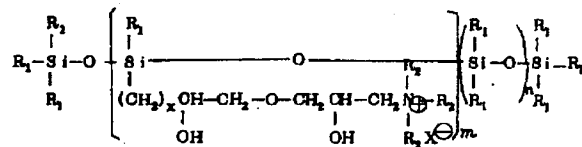
明細書

特開昭55-66506(8)

## 補正の内容

- (1) 明細書の第8頁第1行～第4行に記載された一般式(1)の構成を下記のように訂正する。

記



- (2) 同第15頁第8行～第9行の「陰イオン界面活性剤」を「陽イオン界面活性剤」に訂正する。

- (3) 同第16頁第5行の「接続的」を「継続的」に訂正する。

- (4) 同第21頁の注)の\*6に記載された構造式を下記のように訂正する。

記

